



COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

PATENT APPLICATION
Mo-6802
LeA 35,077

03 CD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICATION OF)
EBERHARD KÖNIG ET AL)
SERIAL NUMBER: 10/079,661)
FILED: FEBRUARY 20, 2002)
TITLE: ONE-COMPONENT POLY-)
URETHANE STOVING COATING)
COMPOSITIONS AND THEIR)
USE)

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
Sir:

Applicants hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code §119, as stated on their previously submitted Declaration and Power of Attorney document. Applicants further submit the enclosed certified copy of German Application 101 09 228.8 claiming foreign priority on the above-identified U.S. application.

Respectfully submitted,

By Thomas W. Roy
Thomas W. Roy
Attorney for Applicants
Reg. No. 29,582

Bayer Corporation
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15305-9741
(412) 777-8343
FACSIMILE PHONE NUMBER:
(412) 777-8363
s:\kgb\twr1456clp

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231, on 06/12/02
Date

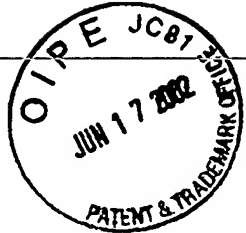
Thomas W. Roy, Reg. No. 29,582

Name of applicant, assignee or
Registered Representative

Signature

June 12, 2002

Date



#5

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 09 228.8

Anmeldetag: 26. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: 1K-Polyurethaneinbrennlacke und deren Verwendung

IPC: C 09 D, C 08 G, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wohner

5 1K-Polyurethaneinbrennlacke und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft 1K-Polyurethaneinbrennlacke, deren Polyisocyanat-Vernetzer mit CH-aciden Estern, insbesondere Malonester, blockiert sind. Die Einbrennlacke haben eine niedrige Einbrenntemperatur. Sie werden vorzugsweise zur Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

Die Blockierung von Polyisocyanaten mit CH-aciden Estern, insbesondere Malonsäureestern, gehört zum Stand der Technik, wie folgende Veröffentlichungen belegen: Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, (1949) 205, DE-A 30 010 60.

Mit Malonester-blockierten Polyisocyanaten und polymeren OH-Komponenten (Polyestern, Polyacrylaten usw.) lassen sich lagerstabile "Einkomponenten-Lacke" mischen. Diese härten nach dem Auftrag bereits bei einer Einbrenntemperatur von 100°C aus, beispielsweise unter Einbrennbedingungen von 30 min. bei 100°C. Mit anderen Isocyanatblockierungsmitteln, z. B. Butanonoxim, 1,2,4-Triazol, Diisopropylamin oder 3,5-Dimethylpyrazol, ist kaum eine derart niedrige Einbrenntemperatur zu erzielen.

Eine niedrige Einbrenntemperatur ist aber dann notwendig, wenn z.B. thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise für Automobilteile wie Stoßfänger, Radkappen oder Zierleisten, lackiert werden sollen. In jüngster Zeit wurde gefordert Polypropylen-Teile mit einem 1K-Lack zu beschichten, was daher eine noch niedrigere Einbrenntemperaturen als 100°C voraussetzt.

Bekannt ist 1K-PUR-Einbrennlacke mit den üblichen, oben genannten Blockierungsmitteln unter Katalyse von z.B. Dibutylzinndilaurat (DBTL) zu verarbeiten (z. B. in Farbe&Lack 7/96, 102. Jahrgang, Seiten 51-58, Vincentz Verlag/Hannover).

- 5 Eine Katalyse von 1K-Einbrennlacken mit z. B. Malonester-blockierten Polyisocyanaten ist bis heute nicht bekannt geworden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, eine Katalyse zu finden, mit der 1K-PUR-Einbrennlacke basierend auf Polyisocyanaten, die mit CH-aciden Estern blockiert sind, bereits bei Einbrenntemperaturen von $< 100^{\circ}\text{C}$ aushärten.

10

Diese Aufgabe konnte mit den erfindungsgemäßen Katalysator 1K-PUR-Einbrennlacken, die Titanverbindungen enthalten, gelöst werden.

15 Gegenstand der Erfindung sind daher lösemittelbasierte oder wasserverdünnte 1K-PUR-Einbrennlacke, bestehend aus

- i) mit CH-aciden Estern, insbesondere Malonestern, blockierten Polyisocyanaten und
- 20 ii) OH-haltigen polymeren Verbindungen,
- iii) gegebenenfalls Additiven und Zuschlagsstoffen.

25 dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt von 0,5-4,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten i) und ii), an 4-wertigen Titanverbindungen enthalten.

Erfindungswesentlich ist die Anwesenheit einer 4-wertigen organischen Titanverbindung als Katalysator, die einem als einkomponentig verarbeitbarem PUR-Lackgemisch aus mit CH-aciden Estern, vorzugsweise mit Malonestern, blockierten Polyisocyanaten und organischen Polyhydroxylverbindungen, bereits bei einer Einbrenntemperatur von $90^{\circ}\text{C}/30$ min. eine ausreichend gute Vernetzung verleiht, wobei eine Einbrenntemperatur von $85^{\circ}\text{C}/30$ min. auch noch realisierbar erscheint.

30

- 5 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Titan (IV)-Katalysatoren werden zu den genannten Lackbindemittelkomponenten, die in gelöster Form vorliegen, hinzuge-
mischt. Diese einkomponentigen PUR-Lackbindemittel sind lagerstabil und können
z.B. für folgende Lackaufgaben endformuliert werden: Füller bzw. Primer, Metall-
Basislack, Klarlack, pigmentierten Decklack oder wasserverdünnten Softfeel-Lack.
10 Sie können gegebenenfalls übliche Additive und Zuschlagsstoffe wie Pigmente,
Fließhilfsmittel etc. enthalten.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Titan IV-Katalysatoren kommen beispielsweise
Tetra-n-butyl-orthotitanat, Tetraethyltitanat, Tetramethyltitanat, Titan-tetra-(2-ethyl-
15 hexanoat), Titan-triisopropylchlorid und Cyclopentadienyl-titan-trichlorid sowie
beliebige Gemische dieser Titan IV-Verbindungen in Betracht. Besonders bevorzugt
ist Tetra-n-butyl-titanat.

Die Titan IV-Katalysatoren werden in Mengen von 0,5-4,0 Gew.-%, bevorzugt
20 1,5-2,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lackbindemittelkomponenten,
eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen 1-K-PUR-Einbrennlacke können zur Beschichtung von Sub-
straten aus unterschiedlichsten Materialien eingesetzt werden, z.B. zur Beschichtung
25 von Substraten aus Metallen, Glas, Mineralien, Keramik, Holz, Papier, Kunststoffen
wie Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyamiden, Polypropylen etc.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung anhand eines katalysierten Klar-
lackes auch im Vergleich zu anderen Katalysatoren auf Basis von Wismut, Zinn und
30 Zirkon erläutert. Es wird gezeigt, dass die Aushärtung des nichtkatalysierten Lackes
von 100°C durch Einsatz von Tetrabutyltitanat auf mindestens 90°C und in der Ten-
denz sogar auf 85°C erniedrigt werden kann. Damit erscheint auch die Lackierung
von Polypropylen-Kunststoffteilen mit derartigen Einkomponenten-Lacken zu reali-
sieren sein.

5 Beispiele

Ausgangskomponente

Beispiel 1

10 Herstellung bzw. Charakterisierung der Klarlackkomponenten

a) Malonester-blockierter Polyisocyanat-Vernetzer

<u>Ansatz:</u>	[g]	[Val]
Desmodur® W, antrimerisiert, 80 %ig in Butyldiglykolacetat (BDGA), NCO-Gehalt: Gef. 17,1 % ¹⁾	246,0	1,0
Diethylmalonat (DEM)	160,0	1,0
Na-Methylat-Lsg., 30 %ig in MeOH	3,5	-
3,5,5-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclohexylamin (IPDA)	8,5	0,1
Paraformaldehyd (Pafo)	3,0	0,1
Tinuvin® 770 DF ²⁾	3,7	-
Isobutanol (IB)	78,9	-
N-Methylpyrrolidon (NMP)	78,9	-
Dibutylphosphat (DBP)	11,0	-
Blockierte NCO-Gruppen	593,5	1,0

15	Feststoff, Ber.:	ca. 65 %
	Viskosität bei 23°C:	ca. 7000 mPas
	pH-Wert:	6,3
	klare Lösung, Hazenfarbzahl:	ca. 50 Apha
	1 Val blockierte NCO-Gruppen:	594,0 g

20

¹⁾ Trimerisierung: Desmodur® W wird vorgelegt und unter Rühren auf 80°C erwärmt, wobei ein feiner N₂-Strom hindurchgeleitet wird. Man

5 startet die Umsetzung durch Zugabe von 3-5 ml einer 5 %igen Triton
B-Lösung (in n-Butanol/NMP) und katalysiert jeweils nach, sobald die
Reaktionstemperatur unter 85-90°C sinkt. Auf diese Weise fällt der
ursprüngliche NCO-Gehalt von 32,06 % auf ca. 21,0 % ab, entspre-
chend der Umsetzung von 35 % der vorhandenen NCO-Gruppen. Man
10 verdünnt mit BDGA und lässt abkühlen. Die blassgelb gefärbte Lö-
sung von antrimerisiertem Desmodur® W hat einen NCO-Gehalt von
17,1 %, entsprechend einem NCO-Äquivalent von 246 g und wird,
wie folgt, weiterverarbeitet.

15 2) von Ciba Speciality Chemicals Inc., CH-4002 Basel

Durchführung:

DEM und die Teilmenge von 3,0 g Na-Methylat-Lösung werden unter Rühren bei
20 50°C vorgelegt. Hierzu gibt man portionsweise das oben beschriebene Desmodur®
W-Trimerisat. Nach der Zugabe erhöht man die Temperatur auf 70-75°C und rührt
ca. 5 Stunden nach, bis der NCO-Gehalt auf ca. 0,5 % abgesunken ist. Danach wird
mit NMP verdünnt und mit IPDA werden die restlichen NCO-Gruppen gebunden.

25 In die ca. 50°C warme Reaktionslösung wird die klare Lösung aus Pafo, 0,3 g Na-
Methylat-Lösung und IB (halbe Menge) gegeben und 2 Stunden bei 50°C nachge-
rührt.

30 Danach wird die Lösung aus Tinuvin® 770 DF, DBP und IB (restliche Menge)
hinzugegeben und ca. 2 Stunden bei 50°C nachgerührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung eines malonesterblockierten Polyisocyanats mit
den eingangs genannten Kennzeichen.

- 5 b) Als Reaktionspartner für den obigen malonesterblockierten Vernetzer wird das OH-haltige Polyacrylat Desmophen® A 665 (Bayer AG, 3 % OH-Gehalt, OH-Äquivalent der Lieferform 567 g, 65 %ig in Butylacetat/Xylol 3:1) eingesetzt.

10 **Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

Es wird die Herstellung eines Klarlackes und dessen Aushärtung unter dem Einfluss verschiedener Katalysatoren beschrieben.

15 a) **Klarlackzusammensetzung**

	[Gew.Teile]
Vernetzer gemäß Beispiel 1a	32,7 (0,055 Val block. NCO)
Desmophen® A 665 (vgl. 1b)	31,2 (0,055 Val OH)
Baysilone OL 17, 10 %ig in Xylol ¹⁾	0,4
Tinuvin® 1130, 10 %ig in Xylol ²⁾	4,1
Tinuvin® 292, 10 %ig in Xylol ²⁾	4,1
Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat (MPA)	27,5
Klarlackkomponente	100,0

1) zu beziehen bei Bayer AG, 51368 Leverkusen

2) zu beziehen bei Ciba Speciality Chemicals Inc., CH-4002 Basel

20

Obiger Klarlack wird für die weitere Ausprüfung mit 1 % bzw. 2 %, bezogen auf den Festkörper des Bindemittels, d. h. 0,41 g bzw. 0,82 g pro 100 g Klarlack, des jeweiligen Katalysators vermischt. Mittels eines Rakels werden 120 µm Nassfilme hergestellt und im Ofen unter nachfolgenden Bedingungen eingebrannt.

25

5 **Beispiel 3 (erfindungsgemäß)**

Es wird die Lackierung eines Automobilspiegelgehäuses beschrieben.

10 Ein unlackiertes Spiegelgehäuse der Firma Audi (Material ABS) wurde mit handels-
üblichen Spüllösungen gereinigt und anschließend mit demineralisiertem Wasser
nachgespült und getrocknet. Mittels Sprühapplikation wurden nachstehend aufge-
führte Lacksysteme aufgebracht. Es wurde dabei eine Sprühpistole der Firma Sata
benutzt. Der Düsendurchmesser betrug 1,4 mm und es wurde mit einem Sprühdruck
von 2,5 bar gearbeitet.

15

1. Auftrag Füllerapplikation

20 Der von der Firma Du Pont (Wuppertal) handelsübliche 2K PUR-Füller wurde
gleichmäßig mit einer Lackfilmdicke von 30 bis 40 µm aufgetragen und anschlie-
ßend 30 min. bei 80°C getrocknet.

2. Auftrag Basislackapplikation

25 Anschließend wurde ein farb- und effektgebendes Lacksystem (Metallic-Basislack,
Silber, ebenfalls von der Firma Du Pont) mit einer Lackfilmdicke von 12 bis 15 µm
aufgetragen und 5 min. bei 80°C getrocknet.

3. Auftrag Klarlackapplikation

30

Als dritte und letzte Lackschicht wurde ein Klarlack, wie im Beispiel 2 beschrieben,
mit folgender Lackzusammensetzung appliziert:

5

	<u>Gew.-Teile</u>
Vernetzer gemäß Beispiel 1a	32,7
Desmophen® A 665 (vgl. Beispiel 1b)	31,2
Baysilone OL 17, 10 %ig in Xylol	0,4
Tinuvin® 1130, 10 %ig in Xylol	4,1
Tinuvin® 292, 10 %ig in Xylol	4,1
Butylacetat/MPA 1:1	26,7
Tetra-n-butyl-orthotitanat	0,8
	<hr/> 100,0

Der Klarlack wurde mit einer Lackfilmschichtdicke von 40 – 50 µm aufgetragen und anschließend 30 min. bei 80°C getrocknet. Es entstanden klare, hochglänzende Lackfilmoberflächen mit guter Aushärtung und guten lacktechnischen Eigenschaften.

10

b) Katalysatorscreening

15

Die Aushärtung der Klarlacke wird mittels der Pendelhärte (DIN 53 157) und einer Lösemittelbeständigkeitsprüfung, die in Abstimmung mit der Automobilindustrie zustande kam, geprüft. Bei dieser Methode werden nacheinander Tropfen von verschiedenen Lösemitteln auf den Lackfilm aufgetragen, z. B. mit Watte. Nach einer Einwirkungszeit von 1 min. wird das Lösemittel abgewischt und der Film beurteilt. Die Bewertung 0 bedeutet, dass der Lackfilm unbeschädigt ist. Bei der schlechtesten Note 5 hat sich der Film vom Untergrund abgelöst. Die Filmvergilbung wird mittels der CieLab-Methode gemessen. b-Werte von ca. 1,0 gelten noch als akzeptabel. Δb-Werte kommen beim nochmaligen Überbrennen eines bereits eingebrannten Lackfilmes zustande und dürfen nicht größer sein als 1,0.

20

25

Wie aus der umseitigen Übersicht zu entnehmen ist, wurden 8 Klarlacke mit folgenden Katalysatoren geprüft.

- | | | |
|----|----|--|
| 5 | 1. | Blindwert ohne Katalysator |
| | 2. | Bismuth-(2-ethylhexanoat) ₃ von King Industries |
| | 3. | Tetra-n-butyl-orthotitanat (TBT) |
| | 4. | Dibutylzinndilaurat (DBTL) |
| | 5. | Zr-(2-ethylhexanoat) ₄ |
| 10 | 6. | Ti-(2-ethylhexanoat) ₄ |
| | 7. | Ti-triisopropylat-chlorid |
| | 8. | Cyclopentadienyl-titantrichlorid |

15 Wie man sieht, beginnt als einziger der geprüften Katalysatoren Tetrabutyltitanat (TBT) bereits bei der 80°C/30 Minuten-Aushärtung zu wirken. Bei 2 %igem Einsatz von TBT sind sowohl die Filmhärte als auch die Lösemittelbeständigkeit besser als der Nullwert. Bei der 90°C/30 Minuten-Anhärtung wird dieser Trend ganz deutlich. Die Lösemittelbeständigkeit mit der Wertung 0025 bei guter Härte von 188 s des Lackfilmes signalisiert eine brauchbar gute Vernetzung, die weder vom Nullwert
20 noch von den anders katalysierten Filmen erreicht wird. Des weiteren zeigt die 90°C/30 Minuten-Aushärtung, dass hier die vierwertigen Titan-Katalysatoren einen Vorteil gegenüber den anderen Katalysatoren besitzen.

25 Die relativ hohen Vergilbungswerte für Titan-(IV)-Katalysatoren unter Überbrennbedingungen bei 160°C/30 min. mit $\Delta b = 2,5-3,1$ müssen dahingehend relativiert werden, dass Kunststoffe diese Temperatur nicht ohne Deformation überstehen.

Katalysatorstudie für umseitigen Klarlack

Katalysator-Typ	1. ohne	2. (Vergleich) K-Kat® 3481 Bismuth-(2-ethylhexanoat) ₃		3. (erfindungsg.) Tetra-n-butyl-orthotitanat (TBT)		4. (Vergleich) Dibutylzin-dilaurat (DBTL)		5. (Vergleich) Zirkon-2-ethylhexanoat) ₄		6. (Vergleich) Ti-(2-ethylhexanoat) ₄		7. Ti-triisopropylat-chlorid		8. Cyclopentadienyltitan-trichlorid	
		1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
Katalysatormenge (berechnet fest a. fest)															
Trocknung 30 min./80°C															
Pendelhärte (s.)	99	71	32	101	144	87	110	92	108	113	97	92	78	95	104
Lösemittelbeständigkeit 1 min. Einwirkungs-dauer															
Xylol/MPA/Ethylacetat/Aceton 0 = gut, 5 = schlecht Vergilbung (b-Wert)	5555	5555	4455	5555	4455	5555	5555	5555	5555	5555	5555	5555	5555	5555	5555
	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,9	1,0	1,3	2,2	1,4	3,0
30 min./90°C															
Pendelhärte (s.)	195	150	90	161	188	160	171	153	193	199	179	192	174	186	192
Lösemittelbeständigkeit 1 min. Einwirkungs-dauer															
Xylol/MPA/Ethylacetat/Aceton 0 = gut, 5 = schlecht Vergilbung (b-Wert)	3355	2255	2245	3345	0025	3455	2345	2345	2345	2345	1245	2345	1245	3355	2345
	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,0	1,0	1,4	2,5	1,7	3,3
30 min./100°C															
Pendelhärte (s.)	206	188	147	195	202	180	192	211	214	211	202	211	203	188	211
Lösemittelbeständigkeit 1 min. Einwirkungs-dauer															
Xylol/MPA/Ethylacetat/Aceton 0 = gut, 5 = schlecht Vergilbung (b-Wert) Vergilbung 30 min. 100°C+30 min. 160°C (Δb-Wert)	0014	0025	0024	0024	0002	0124	0013	0012	0012	0012	0002	0002	0012	0013	0012
	0,6	0,6	0,6	1,1	1,8	0,6	0,6	0,6	0,7	1,0	1,1	1,5	2,9	1,9	3,1
	0,1	0,1	0,1	2,5	3,1	0,2	0,3	0,4	0,2	1,3	2,4	2,2	3,7	1,2	1,8

1) King Industries Specialty Chemicals, Kattensingel 7, 2801 Gouda, Holland

5 **Patentansprüche:**

1. Lösemittelbasierte oder wasserverdünnte 1K-PUR-Einbrennlacke, bestehend aus

10 i) mit CH-aciden Estern, insbesondere Malonestern, blockierten Polyisocyanaten und

 ii) OH-haltigen polymeren Verbindungen,

15 iii) gegebenenfalls Additiven und Zuschlagsstoffen.

dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt von 0,5-4,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten i) und ii), an 4-wertigen Titanverbindungen enthalten.

20

2. Einkomponenten-PUR-Einbrennlacke gemäß Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass Komponente i) Malonester-blockierte Polyisocyanate enthält.

3. Einkomponenten-PUR-Einbrennlacke gemäß Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, dass die 4-wertige Titanverbindung Tetra-n-butyl-titanat ist

25

4. Verwendung der Einbrennlacke gemäß Anspruch 1) zur Lackierung von Substraten aus Kunststoff, Metallen, Holz, Papier, Keramik, Mineralien, Glas.

1K-Polyurethaneinbrennlacke und deren Verwendung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft 1K-Polyurethaneinbrennlacken, deren Polyisocyanat-Vernetzer, die CH-aciden Estern, insbesondere Malonester, blockiert sind. Die Einbrennlacke haben eine niedrige Einbrenntemperatur. Sie werden vorzugsweise zur Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.